

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

B22C 1/22

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94103921.8

[45]授权公告日 1999 年 12 月 1 日

[11]授权公告号 CN 1046871C

[22]申请日 94.4.11 [24]颁证日 99.8.28

[21]申请号 94103921.8

[73]专利权人 花王株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 船田等 吉田昭

水野涉 京近直喜

[56]参考文献

CN86105702A 1987. 5. 20 B22C1/22

JP53058430 1978. 5. 26 B22C1/22

US3227686 1977. 1. 4 B22C1/22

US4529751 1985. 7. 1 B22C1/22

审查员 韩晓刚

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗 宏 罗才希

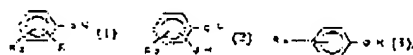
权利要求书 2 页 说明书 50 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 铸模用粘合剂组合物

[57]摘要

铸模用粘合剂组合物,它含有由式(1)表示的酚化合物和/或式(2)表示的多羟基酚,式(3)表示的烷基酚和醛化合物在 5—100℃温度下进行共缩聚反应 1—24 小时而得到的分子量为 500—800 的碱性酚醛树脂,所说式(1)、(2)和(3)为:

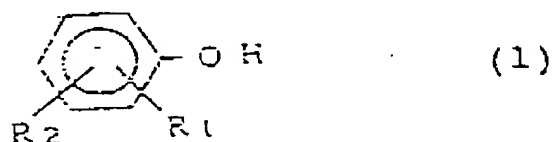
其中 R₁、R₂、R₃和 R₄的定义详见说明书。



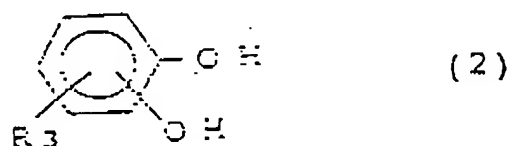
ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

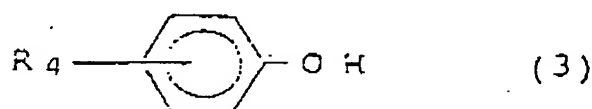
1. 铸模用粘合剂组合物, 它含有由式(1)表示的酚化合物和/或式(2)表示的多羟基酚, 式(3)表示的羟基酚和醛化合物在 5-100℃ 温度下进行共缩聚反应 1-24 小时而得到的分子量为 500-800 的碱性酚醛树脂, 其中所述羟基酚的摩尔量与所述酚化合物和所述多羟基酚化合物的总摩尔量之比为 0.01-90, 并且所述醛化合物的摩尔量与所述酚化合物、所述多羟基酚化合物和所述羟基酚的总摩尔量之比为 1.0-3.0,



式(1)中, R_1 和 R_2 分别表示氢原子或含有 2 或 2 个以下碳原子的烷基;



式(2)中, R_3 表示氢原子、羟基或含有 2 或 2 个以下碳原子的烷基;



式(3)中, R_4 表示含有3或3个以上碳原子的脂肪烃基或芳香烃基。

2. 按权利要求2的粘合剂组合物, 其中在所述共缩聚过量中进一步加入适量的含有2-10个碳原子的单羟基醇, 使所述醇的摩尔量与所述酚化合物和所述双酚的总摩尔量之比为0.0001-0.5。

说明书

铸模用粘合剂组合物

本发明涉及用于铸模生产的粘合剂组合物，其目的在于改善由耐火颗粒材料与该粘合剂组合物混合形成的混合砂的流动性和填充性。本发明还涉及用该粘合剂组合物生产铸模的方法。

本发明还涉及用于铸模生产的粘合剂组合物，更具体地说，涉及能够防止得到的铸模在砂温较低时强度下降的粘合剂组合物，并且该粘合剂组合物即使在铸模使用较少量的硬化剂时，也能够改善其强度。此外本发明还涉及用该粘合剂组合物生产铸模的方法。

本发明还涉及用于铸模生产的粘合剂组合物，更具体地说，涉及能够改善所得到的铸模强度的粘合剂组合物。此外，本发明还涉及用该粘合剂组合物生产铸模的方法。

生产铸模的传统方法是将耐火颗粒材料与粘合剂组合物混合形成混合砂，将该混合砂装入模型 (pattern)，然后固化该粘合剂组合物中的粘合剂。作为粘合剂，各种可固化的树脂都可以使用，如呋喃树脂、水溶性的酚醛树脂、聚氨酯树脂等。其中水溶性的酚醛树脂用有机酯和二氧化碳气体固化，因此，它们被认为是在生产自固化和气固化铸模过程中可以防止工作环境恶化的粘合剂 (JP-A-50-130627, JP-B-61-43132, 和 JP-B-61-37022) (在此所用的 JP-A 和 JP-B 分别表示日本未审查专利申请和日本已审查专利申请)。其中水溶

性酚醛树脂是指碱性的苯酚甲醛树脂,是通过在碱的存在下苯酚与甲醛缩聚而成或通过苯酚与甲醛缩聚后再加入碱得到。

然而,由耐火颗粒材料与含有上述碱性苯酚甲醛树脂的粘合剂混合物混合形成的混合砂生产铸模时有一定的缺点,这是因为与使用含有呋喃树脂的粘合剂相比,该混合砂的流动性相当差,以至于不能够紧密地装入模型(pattern)。流动性差的混合砂还有一个缺点,就是其中耐火颗粒材料与粘合剂难以混合均匀。此外,使用模型填充性能(pattern-filling property)差的混合砂常常会导致得到的铸模表面粗糙或表面强度低。因此,用碱性的苯酚甲醛树脂作为粘合剂得到的混合砂用于生产铸模时,所得到的铸件会有一些缺陷,如夹带砂、过烧、穿透和严重鼠尾等,从而导致铸件质量下降。

因此,提出了将一种氟化合物表面活性剂(JP-A-2-299741)或脂肪醇(JP-A-3-134067)作为流动促进剂加到含有碱性苯酚甲醛树脂的粘合剂混合物中。然而氟化合物表面活性剂和脂肪醇与碱性苯酚甲醛树脂的相容性差,且不能充分改善混合砂的流动性。另外,氟化合物表面活性剂和脂肪醇还有另一个缺点,就是它们的价格比较高,从而提高了得到的铸件的成本。

另一方面,提出了用双酚代替苯酚与甲醛缩聚得到的酚醛树脂作为粘合剂(JP-A-62-40948和JP-A-63-40636)。在这一技术中,双酚单独采用双酚A、双酚F、双酚C等,因此得到的酚醛树脂是由双酚和甲醛缩聚形成的二元聚合物。

用这种双酚甲醛二元缩聚树脂得到的铸模其强度得到一定程度的改善,但还是不能完全满意。即还有一个缺点就是尽管当与树脂混合的耐火颗粒材料温度(砂温)较高时得到了完全满意的铸模强

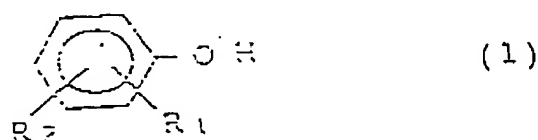
度,但在砂温较低时会导致铸模强度显著下降。该粘合剂树脂还有另一个缺点就是当硬化剂的用量减少时也引起铸模强度显著下降。

还提出了用多羟基酚代替苯酚与甲醛缩聚得到的酚醛树脂作为粘合剂(JP-A-1-166853)。然而,即使用该技术也没有使铸模强度得到充分的改善。

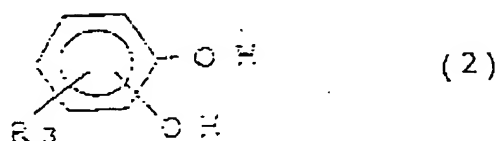
在上述情况下,为了克服碱性苯酚甲醛树脂与耐火颗粒材料混合时的上述缺点,本发明者进行了广泛的研究。结果,本发明者发现可以通过改进碱性苯酚甲醛树脂本身的结构来改善由碱性苯酚甲醛树脂与耐火颗粒材料混合得到的混合砂的流动性和模型填充性能,即不是仅用苯酚与甲醛缩聚,而是用这些化合物与一种特定的酚的共缩聚来生产粘合剂树脂。本发明就是在这一发现的基础上完成的。

本发明的目的在于提供铸模用粘合剂组合物。

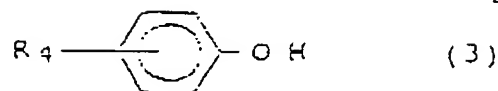
因此,本发明的一种实施方案(此后称为第一实施方案)涉及一种铸模用粘合剂组合物,它包括作为主要成分的下式(1)表示的酚化合物和/或下式(2)表示的多羟基酚、下式(3)表示的烃基酚和醛化合物共缩聚得到的碱性酚醛树脂。



在式(1)中, R_1 和 R_2 分别表示氢原子或含有2个或2个以下碳原子的烃基。



在式(2)中, R_3 表示氢原子、羟基或含有2个或2个以下碳原子的烷基。

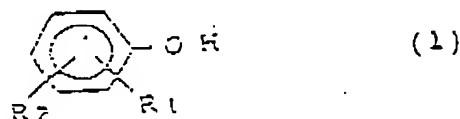


在式(3)中, R_4 表示含有3或3个以上碳原子的脂肪烷基或芳香烷基。

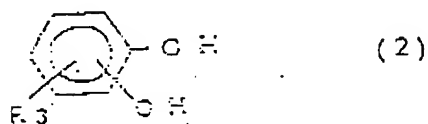
本发明的第一实施方案也涉及生产铸模的方法, 包括将耐火颗粒材料与该粘合剂组合物混合得到混合砂, 将该混合砂装入模型, 并固化该混合砂。

为了得到一种即使在砂温较低或硬化剂的用量减少的情况下也能使铸模强度下降减到最小的粘合剂组合物, 本发明者进一步进行了广泛的研究。结果发现当用一种由特定的酚化合物、一种特定的双酚和一种醛化合物共缩聚得到的三元聚合物酚醛树脂作为粘合剂代替由一种双酚和甲醛缩聚得到的二元聚合物粘合剂时, 即使在砂温较低或硬化剂用量很少的情况下也可以使得到的铸模的强度下降减到最小。本发明就是在这一发现的基础上完成的。

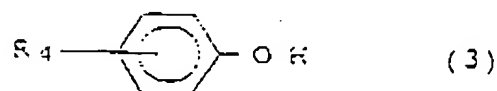
因此, 本发明的另一种实施方案(此后称为第二实施方案)涉及一种铸模用粘合剂组合物, 它包括作为主要成分的由下式(1)、(2)或(3)表示的酚化合物、下式(4)表示的双酚和醛化合物共缩聚得到的碱性酚醛树脂。



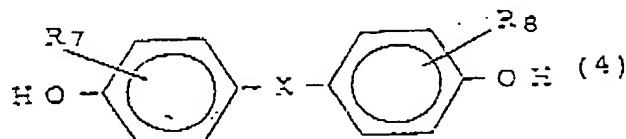
在式(1)中, R_1 和 R_2 分别表示氢原子或含有2或2个以下碳原子的烷基。



在式(2)中, R_3 表示氢原子、羟基或含有2或2个以下碳原子的烷基。



在式(3)中, R_4 表示含有3或3个以上碳原子的脂肪烷基或芳香烷基, 优选含有3-9个碳原子的脂肪烷基或芳香烷基, 更优选含有3-9个碳原子的脂肪烷基。



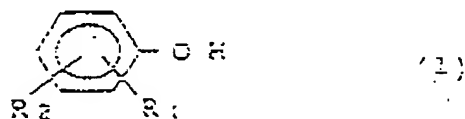
在式(4)中, X 表示 R_5-C-R_6 、 S 、 O 或 $O=S=O$, 在此 R_5 和 R_6 分别表示氢原子、三氟甲基、含有1-6个碳原子的饱和或不饱和烷基或它们的衍生物、或苯基或其衍生物; R_7 和 R_8 分别表示氢原子、含有1-6个碳原子的饱和或不饱和烷基或它们的衍生物、或苯基或其衍生物。

此外, 本发明的第二实施方案还涉及生产铸模的方法, 包括将耐

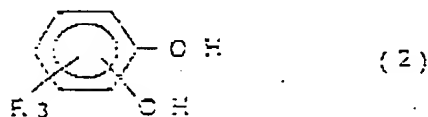
火颗粒材料与该粘合剂组合物混合得到混合砂，将该混合砂装入模型，并固化该混合砂。

为了得到一种能充分改善得到的铸模的强度的粘合剂组合物，本发明者进一步进行了广泛的研究。结果发现当用一种由特定的酚化合物、一种特定的多羟基酚和一种醛化合物共缩聚得到的三元聚合物酚醛树脂作为粘合剂代替由一种酚和甲醛缩聚得到的二元聚合物粘合剂时，所得到的铸模的强度可以得到充分的改善。本发明就是在这—发现的基础上完成的。

因此，本发明的再一种实施方案（此后称为第三实施方案）涉及一种铸模用粘合剂组合物，包括作为主要成分的由下式（1）表示的酚化合物、下式（2）表示的多羟基酚和醛化合物共缩聚得到的碱性酚醛树脂。



在式（1）中， R_1 和 R_2 分别表示氢原子或含有 2 或 2 个以下碳原子的烃基。



在式（2）中， R_3 表示氢原子、羟基或含有 2 或 2 个以下碳原子的烃基。

此外，本发明的第三实施方案还涉及生产铸模的方法，包括将耐

火颗粒材料与该粘合剂组合物混合得到混合砂，将该混合砂装入模型，并固化该混合砂。

本发明第一实施方案的铸模用粘合剂组合物含有碱性酚醛树脂作为主要成分。该碱性酚醛树脂由酚化合物和/或多羟基酚、烃基酚和醛化合物共缩聚而成。酚采用上述式(1)表示的酚化合物和上述式(2)表示的多羟基酚中的一种或它们的混合物。

式(1)表示的酚化合物的例子有苯酚、甲酚、3,5-二甲酚。

式(2)表示的多羟基酚的例子有间苯二酚和邻苯二酚。

上述式(3)表示的烃基酚主要在对位上有一个取代基，如取代基为含有3或3个以上碳原子的烷基或苯基。例如壬基酚、对叔丁基酚、异丙基酚和苯基酚，它们可以单独使用，也可以用其中的两种或两种以上组成的混合物。含有多酚化合物的混合物也可以应用，如槲如坚果壳液。

醛化合物的例子有甲醛、多聚甲醛、糠醛、乙二醛，它们可以单独使用，也可以用其中的两种或两种以上组成的混合物。

在酚化合物和/或多羟基酚、烃基酚和醛化合物的共缩聚过程中，每一种化合物的摩尔比优选如下。即，烃基酚的摩尔量与酚化合物和多羟基酚的总摩尔量之比优选0.001-1000(酚化合物和/或多羟基酚的摩尔量:烃基酚的摩尔量=1:(0.001-1000))，烃基酚的摩尔量与酚化合物和多羟基酚的总摩尔量之比更优选0.01-90。如果在碱性酚醛树脂中，烃基酚的摩尔量与酚化合物和多羟基酚的总摩尔量之比小于0.001或大于1000，即使使用这样的碱性酚醛树脂，混合砂的流动性和模型填充性能也趋于恶化。其中酚化合物和多羟基酚的总摩尔量，在酚化合物和多羟基酚单独使用时是指酚化合物或多羟基

酚的摩尔量，在酚化合物和多羟基酚共同使用时是指酚化合物和多羟基酚的总摩尔量。

此外，醛化合物的摩尔量与酚化合物、多羟基酚及羟基酚的总摩尔量的比优选1.0-3.0((酚化合物的摩尔量+多羟基酚的摩尔量+羟基酚的摩尔量):(醛化合物的摩尔量)=1:(1.0-3.0))。具体地说，醛化合物的摩尔量与酚化合物、多羟基酚及羟基酚的总摩尔量的比更优选1.5-2.0。如果在碱性酚醛树脂中醛化合物的摩尔量与酚化合物、多羟基酚及羟基酚的总摩尔量的比小于1.0,则得到的铸模的强度将趋于下降。另一方面，如果在碱性酚醛树脂中醛化合物的摩尔量与酚化合物、多羟基酚及羟基酚的总摩尔量的比大于3.0,则产生的碱性酚醛树脂将散发出较强的醛味，导致对工作环境恶化的担心。在此所指的酚化合物和多羟基酚的摩尔量与上述定义相同。

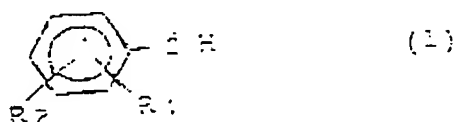
酚化合物和/或多羟基酚、羟基酚和醛化合物的共缩聚通常是在水溶液中进行，得到碱性的酚醛树脂。反应通常在50-100℃反应1-24小时。在这一反应中，醛化合物优选逐渐滴加。该反应所用的催化剂优选氢氧化钾(KOH)。由于本发明的碱性酚醛树脂配制成碱性水溶液，因此所需量的氢氧化钾可以在共缩聚期间加入，也可以在共缩聚期间先加入尽可能少的氢氧化钾作为反应催化剂，然后在共缩聚完成后再补加所需量的氢氧化钾。另外，氢氧化钠(NaOH)和氢氧化锂(LiOH)也可以在共缩聚完成后与氢氧化钾一起加入其中以调节pH到要求的碱度。在碱性酚醛树脂的碱性水溶液中，所有碱的总摩尔量与酚化合物、多羟基酚和羟基酚的总摩尔量的比优选为0.2-1.2。在该碱性水溶液中的固体含量，即无水碱性酚醛树脂的量，优选为30-75%(重量)。

该碱性水溶液中的固体含量例如可用如下方法测定，取2.0g该水溶液，用热空气干燥器在100℃下干燥3小时，然后称量干燥物质的重量。

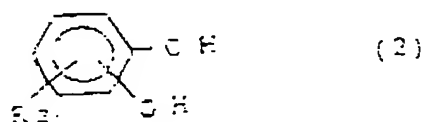
本发明第一实施方案的碱性酚醛树脂的分子量优选为500-8000。

碱性酚醛树脂的分子量例如可用如下方法测定。首先在待测的树脂中加入适量的水形成混合物，并用硫酸中和该混合物。然后经过滤将形成的沉淀分离出来，并水洗，干燥。干燥后的物质溶解在四氢呋喃 (THF) 中，然后测量其分子量。测量可以用GPC方法进行，并用聚苯乙烯作标准。

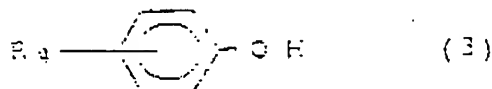
本发明第二实施方案的铸模用粘合剂组合物含有碱性酚醛树脂作为主要成分。该碱性酚醛树脂由酚化合物、式(4)表示的双酚和醛化合物共缩聚而成。酚化合物的例子有下述式(1)表示的酚化合物、下述式(2)表示的多羟基酚和下述式(4)表示的羟基酚。这些酚化合物可以单独使用也可以用其中的两种或两种以上组成的混合物。



(在该式中， R_1 和 R_2 分别表示氢原子或含有2或2个以下碳原子的烃基)



(在该式中, R_3 表示氢原子、羟基或含有 2 或 2 个以下碳原子的烃基。)



(在该式中, R_4 表示含有 3 或 3 个以上碳原子的脂肪烃基或芳香烃基, 优选含有 3-9 个碳原子的脂肪烃基或芳香烃基, 更优选含有 3-9 个碳原子的脂肪烃基。)

这些酚化合物中, 式 (1) 表示的酚化合物的例子有苯酚、甲酚、3,5-二甲酚。式 (2) 表示的多羟基酚的例子有间苯二酚和邻苯二酚。式 (3) 表示的烃基酚的例子有壬基酚、对叔丁基酚、异丙基酚和苯基酚。

式 (4) 表示的双酚的例子有双酚 A、双酚 F、双酚 C、双酚 E、双酚 Z、双酚 S、双酚 AF、双酚 AP、二仲丁基双酚 A、二异丙基双酚 A、1,1-亚乙基双酚系列、甲基乙基亚甲基双酚系列、甲基异丁基亚甲基双酚系列、甲基己基亚甲基双酚系列、甲基苯基亚甲基双酚系列和 4,4'-硫代双酚。这些化合物可以单独使用, 也可以用其中的两种或两种以上组成的混合物。

醛化合物的例子有甲醛、多聚甲醛、糠醛和乙二醛, 它们可以单独使用, 也可以用其中的两种或两种以上组成的混合物。

在酚化合物、双酚和醛化合物的共缩聚过程中, 每一种化合物的摩尔比优选如下。即, 醛化合物的摩尔量与酚化合物和双酚的总摩尔量的比优选 1.0-5.0 ((酚化合物的摩尔量 + 双酚的摩尔量):(醛化合物的摩尔量)=1:(1.0-5.0))。更具体地说, 醛化合物的摩尔量

与酚化合物和双酚的总摩尔量的比更优选1.5-3.0。如果在碱性酚醛树脂中醛化合物的摩尔量与酚化合物和双酚的总摩尔量的比小于1.0,即使用该碱性酚醛树脂,生产的铸模的强度将趋于得不到充分的改善。而如果在碱性酚醛树脂中,醛化合物的摩尔量与酚化合物和双酚的总摩尔量的比大于5.0,生产的碱性酚醛树脂将散发出较强的醛味,导致对工作环境恶化的担心。双酚与酚化合物摩尔比优选0.001-1000,更优选0.01-90。如果双酚与酚化合物的摩尔比小于0.001或大于1000,生产的铸模的强度趋于得不到充分改善。

酚化合物、双酚和醛化合物的共缩聚通常在水溶液中进行,以制备碱性的酚醛树脂。例如,优选采用将预定量的醛化合物逐渐加入到预定量的酚化合物和双酚的水溶液中的方式进行共缩聚反应。该反应通常在50-100°C反应1-24小时。该反应所用的催化剂优选氢氧化钾(KOH)。由于本发明的碱性酚醛树脂配制成碱性水溶液,因此所需量的氢氧化钾可以在共缩聚期间加入,也可以在共缩聚期间先加入尽可能少的氢氧化钾作为反应催化剂,然后在共缩聚完成后再补加所需量的氢氧化钾。另外,氢氧化钠(NaOH)和氢氧化锂(LiOH)也可以在共缩聚完成后与氢氧化钾一起加入其中以调节其pH到要求的碱度。也可以先用一种酸催化剂进行共缩聚,然后再用碱催化剂,如氢氧化钾,进一步进行共缩聚。在该碱性酚醛树脂的碱性水溶液中,所有碱的总摩尔量与酚化合物羟基和双酚羟基的总摩尔量的比优选为0.2-1.2。在碱性水溶液中,碱性酚醛树脂的浓度优选为30-75%(重量)。

本发明第二实施方案的碱性酚醛树脂的分子量优选为500-8000。

本发明第三实施方案的铸模用粘合剂组合物含有一种碱性酚醛

树脂作为主要成分。该碱性酚醛树脂由酚化合物、多羟基酚和醛化合物共缩聚得到。酚化合物可采用上述式(1)表示的酚化合物中的单独一种或用其中的两种或两种以上组成的混合物。式(1)表示的酚化合物的例子有苯酚、甲酚、3,5-二甲酚。多羟基酚可以单独采用上述式(2)表示的化合物,也可以用其中的两种或两种以上组成的混合物。式(2)表示的多羟基酚的例子有间苯二酚、邻苯二酚、对苯二酚和均苯三酚。醛化合物的例子有甲醛、多聚甲醛、糠醛、乙二醛,它们可以单独使用,也可以用其中的两种或两种以上组成的混合物。

在酚化合物、多羟基酚和醛化合物的共缩聚过程中,每一种化合物的摩尔比优选如下。即,多羟基酚与酚化合物摩尔比优选0.001-1000,((酚化合物的摩尔量):(多羟基酚的摩尔量)=1:(0.001-1000))。更具体地说,多羟基酚与酚化合物摩尔比更优选0.01-90。如果多羟基酚与酚化合物的摩尔比小于0.001或大于1000,得到的铸模的强度趋于得不到充分改善。

此外,醛化合物的摩尔量与酚化合物和多羟基酚的总摩尔量的比优选1.0-3.0((酚化合物的摩尔量+多羟基酚的摩尔量):(醛化合物的摩尔量)=1:(1.0-3.0))。更具体地说,醛化合物的摩尔量与酚化合物和多羟基酚的总摩尔量的比更优选1.5-2.0。如果在碱性酚醛树脂中,醛化合物的摩尔比小于1.0,得到的铸模的强度将趋于得不到充分的改善。而如果醛化合物的摩尔比大于3.0,则得到的碱性酚醛树脂将散发出较强的醛味,导致对工作环境恶化的担心。

酚化合物、多羟基酚和醛化合物的共缩聚通常在水溶液中进行,以制备碱性的酚醛树脂。反应通常在50-100℃反应1-24小时。在这

一反应中,优选采用逐渐滴加醛化合物的方式。该反应所用的催化剂优选氢氧化钾(KOH)。本发明的碱性酚醛树脂配制成碱性水溶液,因此所需量的氢氧化钾可以在共缩聚期间加入,也可以在共缩聚期间先加入尽可能少的氢氧化钾作为反应催化剂,然后在共缩聚完成后补加所需量的氢氧化钾。另外,氢氧化钠(NaOH)和氢氧化锂(LiOH)也可以在共缩聚完成后与氢氧化钾一起加入其中,以调节其pH到要求的碱度。也可以先用一种酸催化剂进行共缩聚,然后再用碱催化剂,如氢氧化钾,进一步进行共缩聚。在碱性酚醛树脂的碱性水溶液中,所有碱的总摩尔量与酚化合物和多羟基酚的总摩尔量的比优选为0.2-1.2。在该碱性水溶液中,碱性酚醛树脂的浓度优选为30-75%(重量)。

本发明第一、第二、第三实施方案在制备碱性酚醛树脂的共缩聚过程中,醇也可存在于反应系统中。通过在制备本发明的碱性酚醛树脂反应系统中加入醇,所得到的混合砂的流动性和填充性会得到进一步的改善。

醇的例子有含有2-10个碳原子的单羟基醇,如乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、n-戊醇、异戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇和癸醇。这些醇可以单独使用,也可以用其中的两种或两种以上组成的混合物。

所用醇的摩尔量与各种酚化合物的总摩尔量的比优选为0.0001-0.5。这里所述各种酚化合物,在本发明的第一实施方案中指酚化合物、多羟基酚和羟基酚,在本发明的第二实施方案中指各种酚化合物和双酚,在本发明的第三实施方案中指酚化合物和多羟基酚。

本发明的第一、第二、第三实施方案的铸模用粘合剂组合物含有碱性酚醛树脂作为主要成分，还可进一步含如下的其它成分，例如优选含有硅烷偶合剂，以进一步改善所得的铸模。硅烷偶合剂可以使用常见各品种，尤其是γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、N-缩水甘油基-N,N-双[3-(三甲氧基硅烷基)丙基]胺等可以使用。

由耐火颗粒材料与本发明的铸模用粘合剂组合物混合得到的混合砂的流动性和模型填充性能还可以通过在该粘合剂组合物中加入各种类型的表面活性剂或有机氮化合物而得到进一步改善，这些表面活性剂包括非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和两性表面活性剂，有机氮化合物包括脲、脲化合物或酰胺化合物。当用再生砂作为耐火颗粒材料时，可以借助在铸模用粘合剂组合物中添加各种多价金属的盐来改善得到的铸模的强度，这些多价金属盐类包括氯化钙和氧化铝等。

用本发明的粘合剂组合物生产铸模时，一般可采用形成自固化铸模的方法或采用形成气固化铸模的方法。在形成自固化铸模方法的一例中，将0.1-5份(重量)的有机酯加到100份(重量)耐火颗粒材料中并将该混合物混合。然后向其中加入碱性水溶液形式的0.4-15份(重量)，优选0.6-5份(重量)的本发明铸模用粘合剂组合物，再一次混合该混合物。将这样得到的混合砂装入模型，并静置，该砂由此固化成自固化铸模。在形成气固化铸模方法的一例中，以碱性水溶液的形式将0.4-15份(重量)，优选0.6-5份(重量)的本发明铸模用粘合剂组合物加到100份(重量)耐火颗粒材料中，并混合该混合物。将得到的混合砂装入模型，借助于吹入压缩空气进行气固化。通过

将0.05-10份(重量)的气体或气溶胶形式的有机酯吹入该砂中,使其得到固化,从而给出气固化的铸模。有机酯可以使用烷基部分含有1-3个碳原子的烷基甲酯;可优选使用甲酸甲酯。当用二氧化碳气体代替气体有机酯固化铸模用粘合剂组合物时,可在该粘合剂组合物中加入适量的含有含氧阴离子的化合物,通过该含有含氧阴离子的化合物与二氧化碳气体的共同作用固化碱性酚醛树脂(JP-A-1-224263)。

生产铸模用的耐火颗粒材料可以使用常见的各品种。例如主要由石英组成的石英砂、铬铁矿砂、锆英石砂、橄榄石矿砂、氧化锆砂、富铝红柱石矿砂和合成富铝红柱石矿砂。当然,主要由它们的再生或回收砂组成的砂也可以作为耐火颗粒材料使用。

参考下面的实施例对本发明作更详细的说明。但是本发明并不限于此。

[铸模用粘合剂组合物水溶液1-1的制备]

按表1-1所示的摩尔比确定的量,将酚化合物和/或多羟基酚以及烷基酚加入到50%的氢氧化钾水溶液中。搅拌混合物以溶解这些化合物。按表1-1所示的摩尔比确定的量,将醛化合物逐渐加入到维持在80℃的上述溶液中。然后反应在80℃下持续进行,直到在该反应混合物中碱性酚醛树脂的重均分子量达到2500。重均分子量达到2500的时间通过检测反应混合物的粘度来确定。反应完成后,将该反应混合物冷却到室温,并且向该混合物中添加适量的50%的氢氧化钾水溶液,使氢氧化钾的摩尔量与酚化合物、多羟基酚和烷基酚的总摩尔量之比为0.85。这样就制出了碱性酚醛树脂的碱性水溶液。向每100份(重量)该碱性水溶液中加入0.5份(重量) Γ -缩水甘油氧基

丙基三甲氧基硅烷。以上述的方式制备七种铸模用粘合剂组合物水溶液。每一种粘合剂组合物水溶液中粘合剂组合物的固含量均为50%(重量)。

表 1-1

实施例	酚化合物和 /或多羟基酚	羟基酚	醛化合物	摩尔比		亲水性
				a	b	(mm)
实施例1	苯 酚	对叔丁基酚	甲 醛	1.0	0.001	25.3
实施例2	同 上	同 上	同 上	1.5	0.400	26.5
实施例3	同 上	同 上	同 上	3.0	990	26.9
实施例4	间甲酚	壬基酚	同 上	1.5	0.400	25.1
实施例5	3,5-二甲酚	异丙基酚	甲醛/糠醛=9/1	1.5	50	27.0
实施例6	间苯二酚	壬基酚	甲 醛	2.0	0.400	25.3
实施例7	同 上	苯基酚	同 上	2.0	50	26.1
对比例1	苯 酚	—	同 上	1.5	—	28.1

在表 1-1 中, a 是指醛化合物的摩尔量与酚化合物、多羟基酚及烃基酚的总摩尔量的比 (即 (醛化合物的摩尔量) / (酚化合物的摩尔量 + 多羟基酚的摩尔量 + 烃基酚的摩尔量))。b 是指烃基酚的摩尔量与酚化合物和多羟基酚的总摩尔量的比 (即 (烃基酚的摩尔量) / (酚化合物的摩尔量 + 多羟基酚的摩尔量))。后面将要出现的 a 和 b 定义同上。

[铸模用粘合剂组合物水溶液 1-2 的制备]

采用与铸模用粘合剂组合物水溶液 1-1 相同的方法制备七种铸模用粘合剂组合物水溶液 1-2, 所不同的是反应持续进行直到在反应混合物中碱性酚醛树脂的重均分子量达到 1300。

[铸模用粘合剂组合物水溶液 1-3 的制备]

在铸模用粘合剂组合物水溶液 1-2 的制备中, 每 25 份 (重量) 反应完成后得到的各种碱性酚醛树脂水溶液与 5 份 (重量) 十水四硼酸钠和 5 份 (重量) 50% 的氢氧化钾混合。这样可得到七种铸模用粘合剂组合物水溶液 1-3。

[铸模用粘合剂组合物水溶液 1-4 的制备]

将苯酚加入到 50% 的氢氧化钾水溶液中并搅拌溶解。将适量甲醛逐渐加入到维持在 80°C 的上述溶液中, 使甲醛与苯酚的摩尔比为 1.5。然后该反应在 80°C 下持续进行, 直到在该反应混合物中苯酚甲醛树脂的重均分子量达到 2500。重均分子量达到 2500 的时间通过检测反应混合物的粘度来确定。反应完成后, 将该反应混合物冷却到室温, 并且向该混合物中添加适量 50% 的氢氧化钾溶液, 使氢氧化钾的摩尔量与苯酚的摩尔量之比为 0.85。这样就得到了苯酚甲醛树脂的碱性水溶液。向每 100 份 (重量) 的这样水溶液中加入 0.5 份 (重量) r-

缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷。以此方式制备一种铸模用粘合剂组合物水溶液。在该粘合剂组合物水溶液中粘合剂组合物的固含量(苯酚甲醛树脂和硅烷偶合剂)为50%(重量)。

[铸模用粘合剂组合物水溶液1-5的制备]

采用与铸模用粘合剂组合物水溶液1-4相同的方法制备一种铸模用粘合剂组合物水溶液1-5,所不同的是在1-5的制备中,反应持续进行直到在反应混合物中苯酚甲醛树脂的重均分子量达到1800。

[铸模用粘合剂组合物水溶液1-6的制备]

在铸模用粘合剂组合物水溶液1-5的制备中,每25份(重量)反应完成后得到的各种苯酚甲醛树脂水溶液与5份(重量)十水四硼酸钠和5份(重量)50%的氢氧化钾混合。这样可得到一种铸模用粘合剂组合物水溶液1-6。

实施例1-7

在100份(重量)耐火颗粒材料石英砂中加入0.3份(重量)甘油三乙酸酯作为硬化剂。混合该混合物。然后加入1.5份(重量)前已制得的铸模用粘合剂组合物水溶液1-7中的一种,混合所得混合物可得七种混合砂。用下述方法评价每一种混合砂的流动性和填充性。即在一种内径50mm,内部有效长度为100mm的试验筒底部装上一个支撑板,将每一种混合砂分别通过一个3mm孔眼的筛子倒入该试验筒中。将高出边沿的过量混合砂刮除,然后该载有料的试验筒用George Fischer Ltd.制造的紧密性测试器处理,用10kg/cm²的挤压压力压紧该混合砂。测量该混合砂的高度下降值。这一高度降,Xmm(=C.B.(紧密性)),作为该混合砂的流动性和填充性的度量。结果见表1-1。X的值越低,表示该混合砂的流动性和填充性越好。

对比例 1

用与实施例 1 相同的方法制备一种混合砂，所不同的只是用铸模用粘合剂组合物水溶液 1-4 代替铸模用粘合剂组合物水溶液 1-1。评价该混合砂的 C.B.。结果见表 1-1。

实施例 8-14

在 100 份（重量）耐火颗粒材料石英砂中加入 2.0 份（重量）预先制备的铸模用粘合剂组合物水溶液 1-2 七种中的一种，混合得到七种混合砂。用与实施例 1 相同的方法评价每一种混合砂的 C.B.。结果见表 1-2。在表 1-2 中，各种酚化合物和 / 或多羟基酚以及其它内容都如表 1-1 的说明。

对比例 2

用与实施例 8 相同的方法制备一种混合砂，所不同的只是用铸模用粘合剂组合物水溶液 1-5 代替铸模用粘合剂组合物水溶液 1-2。评价该混合砂的 C.B.。结果见表 1-2。

表 1-2

実施例	酚化合物和 / 或多羟基酚	羟基酚	醛化合物	摩尔比		蒸发性 (mm)
				a	b	
実施例 8	苯 酚	对叔丁基酚	甲 醛	1.0	0.001	23.1
実施例 9	同 上	同 上	同 上	1.5	0.400	23.3
実施例 10	同 上	同 上	同 上	3.0	990	23.2
実施例 11	同 甲酚	壬基酚	同 上	1.5	0.400	22.1
実施例 12	3,5-二甲酚	异丙基酚	甲醛/糠醛=9/1	1.5	50	23.5
実施例 13	同 苯二酚	壬基酚	甲 醛	2.0	0.400	23.6
実施例 14	同 上	苯基酚	同 上	2.0	50	24.0
对比例 2	苯 酚	—	同 上	1.5	—	23.4

实施例 15-21

在 100 份 (重量) 耐火颗粒材料石英砂中加入 3.0 份 (重量) 预先制备的铸模用粘合剂组合物水溶液 1-3 七种中的一种, 混合得到七种混合砂。用与实施例 1 相同的方法评价每一种混合砂的 C.B.。结果见表 1-3。在表 1-3 中, 各种酚化合物和 / 或多羟基酚以及其它内容都如表 1-1 中的说明。

对比例 3

用与实施例 15 相同的方法制备一种混合砂, 所不同的只是用铸模用粘合剂组合物水溶液 1-6 代替铸模用粘合剂组合物水溶液 1-3。评价该混合砂的 C.B.。结果见表 1-3。

表 1-3

实施例	酚化合物和 /或多羟基酚	羟基酚	醛化合物	摩尔比 a	b	紧密性 (mm)
实施例 15	苯酚	对叔丁基酚	甲醛	1.0	0.001	23.3
实施例 16	同上	同上	同上	1.5	0.409	23.4
实施例 17	同上	同上	同上	3.0	990	23.4
实施例 18	同甲酚	壬基酚	同上	1.5	0.400	22.2
实施例 19	3,5-二甲酚	异丙基酚	甲醛/糠醛=9/1	1.5	50	23.4
实施例 20	同苯二酚	壬基酚	甲醛	2.0	0.400	23.8
实施例 21	同上	苯基酚	同上	2.0	50	21.2
对比例 3	苯酚	—	同上	1.5	—	27.0

表1-1至表1-3的结果清楚地表明,当用三种化合物,即酚化合物和/或多羟基酚、烃基酚和醛化合物共缩聚得到的碱性酚醛树脂作为粘合剂组合物的主要成分制备混合砂时,制得的混合砂比用苯酚和甲醛缩聚得到的苯酚甲醛树脂作为粘合剂组合物的主要成分制备的混合砂有更低的C.B.值。因此,通过实施例1-21的方法制得的混合砂在流动性和填充性方面优于通过对比例1-3的方法得到的混合砂。

[铸模用粘合剂组合物水溶液2-1的制备]

按表2-3所示的摩尔比确定的量,将酚化合物和双酚加入到50%的氢氧化钾水溶液中。搅拌该混合物直到其中的各化合物都溶解。按表2-3所示的摩尔比确定的量,将醛化合物逐渐加入到维持在80℃的上述溶液中。然后该反应在80℃下持续进行,直到在该反应混合物中碱性酚醛树脂的重均分子量达到2500。重均分子量达到2500的时间通过检测反应混合物的粘度来确定。反应完成后,将该反应混合物冷却到室温,并且向该混合物中添加适量50%的氢氧化钾水溶液,使氢氧化钾的摩尔量与酚化合物和双酚的总摩尔量之比为0.85。这样就得到了碱性酚醛树脂的碱性水溶液。向每100份(重量)该碱性水溶液中加入0.5份(重量)1-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷。以上述的方式制备十种铸模用粘合剂组合物水溶液。每一种粘合剂组合物水溶液中粘合剂组合物的固含量(碱性酚醛树脂和硅烷偶合物)均为50%(重量)。

在表2-3中,c指醛化合物的摩尔量与酚化合物和双酚的总摩尔量的比,即 $((\text{醛化合物的摩尔量})/(\text{酚化合物的摩尔量}+\text{双酚的摩尔量}))$ 。d指双酚与酚化合物的摩尔比,即 $((\text{双酚的摩尔量}/\text{酚化合物})$

的摩尔量))。后面出现的c和d其定义同上。

[铸模用粘合剂组合物水溶液2-2的制备]

采用与铸模用粘合剂组合物水溶液2-1相同的方法制备四种铸模用粘合剂组合物水溶液2-2。所不同的只是将酚化合物、双酚和醛化合物的摩尔比改变成如表2-1所示,并且反应持续进行直到在反应混合物中碱性酚醛树脂的重均分子量达到1800。

[铸模用粘合剂组合物水溶液2-3的制备]

在铸模用粘合剂组合物水溶液2-2的制备中,每25份(重量)反应完成后得到的碱性酚醛树脂水溶液与5份(重量)十水四硼酸钠和5份(重量)50%的氢氧化钾混合。这样可得到四种铸模用粘合剂组合物水溶液2-3。

[铸模用粘合剂组合物水溶液2-4的制备]

将苯酚加入到50%的氢氧化钾水溶液中并搅拌溶解。将适量甲醛逐渐加入到维持在80℃的上述溶液中,并使甲醛与苯酚的摩尔比为1.5。然后该反应在80℃下持续进行,直到在该反应混合物中苯酚甲醛树脂的重均分子量达到2500。反应完成后,将该反应混合物冷却到室温,并且向该混合物中添加适量50%的氢氧化钾溶液,使氢氧化钾的摩尔量与苯酚的摩尔量之比为0.85。这样就得到了苯酚甲醛树脂的碱性水溶液。向每100份(重量)该水溶液中加入0.5份(重量)r-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷。以该方式制备一种铸模用粘合剂组合物水溶液。在该粘合剂组合物水溶液中粘合剂组合物的固体含量(苯酚甲醛树脂和硅烷偶合剂)为50%(重量)。

[铸模用粘合剂组合物水溶液2-5的制备]

将双酚A加入到50%的氢氧化钾水溶液中并搅拌溶解。将适量甲

醛逐渐加入到上述溶液中,使甲醛与双酚A的摩尔比为3.0。然后该反应在80℃下持续进行,直到在该反应混合物中双酚A甲醛树脂的重均分子量达到2500。反应完成后,将该反应混合物冷却到室温,且向该混合物中添加适量50%的氢氧化钾溶液,使氢氧化钾的摩尔量与双酚A的摩尔量之比为0.85。这样就得到了双酚A甲醛树脂的碱性水溶液。向每100份(重量)该水溶液中加入0.5份(重量) γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷。以该方式制备一种铸模用粘合剂组合物水溶液。在该粘合剂组合物水溶液中,粘合剂组合物的固体含量(双酚A甲醛树脂和硅烷偶合剂)为50%(重量)。

[铸模用粘合剂组合物水溶液2-6的制备]

采用与铸模用粘合剂组合物水溶液2-4相同的方法制备一种铸模用粘合剂组合物水溶液2-6,所不同的只是反应持续进行直到在反应混合物中苯酚甲醛树脂的重均分子量达到1800。

[铸模用粘合剂组合物水溶液2-7的制备]

采用与铸模用粘合剂组合物水溶液2-5相同的方法制备一种铸模用粘合剂组合物水溶液2-7,所不同的只是反应持续进行直到在反应混合物中双酚A甲醛树脂的重均分子量达到1800。

[铸模用粘合剂组合物水溶液2-8的制备]

在铸模用粘合剂组合物水溶液2-6的制备中,25份(重量)反应完成后得到的苯酚甲醛树脂水溶液与5份(重量)十水四硼酸钠和5份(重量)50%的氢氧化钾混合。这样得到一种铸模用粘合剂组合物水溶液2-8。

[铸模用粘合剂组合物水溶液2-9的制备]

在铸模用粘合剂组合物水溶液2-7的制备中,25份(重量)反应完

成后得到的双酚A甲醛树脂水溶液与5份(重量)十水四硼酸钠和5份(重量)50%的氢氧化钾混合。这样得到一种铸模用粘合剂组合物水溶液2-9。

实施例22-25

在100份(重量)耐火颗粒材料石英砂(砂温:10°C或35°C)中加入2.0份(重量)预先制备的铸模用粘合剂组合物水溶液2-2四种中的一种,混合得到四种混合砂。每一种混合砂分别装进直径50mm高50mm的气体固化测试装置中,每100份(重量)石英砂中注入1.2份(重量)甲酸甲酯,以此通过气固化方法生产铸模。对每一个铸模在制备出来24小时后测定其抗压强度(kg/cm²)。结果见表2-1。抗压强度下降度用下面的公式计算:((砂温在35°C时24小时后铸模的抗压强度-砂温在10°C时24小时后铸模的抗压强度)/(砂温在35°C时24小时后铸模的抗压强度))×100。在表2-2中的抗压强度下降度也是使用这一公式计算的。

对比例4-7

用与实施例22相同的方法制备各种铸模,所不同的只是用铸模用粘合剂组合物水溶液2-6(对比例4)、铸模用粘合剂组合物水溶液2-7(对比例5)、或铸模用粘合剂组合物水溶液2-6和2-7的混合物(对比例6和7)代替铸模用粘合剂组合物水溶液2-2。以与实施例22相同的方法评价得到的铸模24小时后的抗压强度(kg/cm²)及其它性质。结果见表2-1。

表 2-1

実施例	耐化合物	双酚	醛化合物	摩尔比	c	d	砂温 (°C)	抗压强度	抗压强度 下降率(%)
実施例 22	苯 酚	双酚 A	甲 醛	2.0	0.440		35/10	38.5/31.8	17.4
実施例 23	对叔丁基酚	同 上	同 上	2.0	50		35/10	39.7/31.7	18.1
実施例 24	间 苯 酚	双酚 F	同 上	2.0	100		35/10	41.2/33.3	19.2
実施例 25	苯 酚	双酚 A	甲醛/糖醛=9/1	2.0	0.400		35/10	23.1/19.4	16.0
対比例 4	苯 酚	-	甲 醛	1.5	-		35/10	35.5/28.6	19.4
対比例 5	-	双酚 A	同 上	3.0	-		35/10	43.1/22.1	48.7
対比例 6	100 份(W)	対比例 4 的树脂 + 25 份(W)	対比例 5 的树脂	35/10	39.1/27.5				29.7
対比例 7	100 份(W)	対比例 4 的树脂 + 400 份(W)	対比例 5 的树脂	35/10	40.2/22.5				44.0

实施例 26-29

在 100 份 (重量) 耐火颗粒材料石英砂 (砂温: 10°C 或 35°C) 中加入 3.0 份 (重量) 预先制备的铸模用粘合剂组合物水溶液 2-3 四种中的一种, 混合得到四种混合砂。每一种混合砂分别装进直径 50mm 高 50mm 的气体固化测试装置中, 以 10 l/分 的速度向砂中通二氧化碳气体 2 分钟, 从而借助于气固化方法得到铸模。对每一个铸模在制备出来 24 小时后测定其抗压强度 (kg/cm^2) 和其它性质。具体做法与实施例 22 相同。结果见表 2-2。在表 2-2 中各种双酚化合物及其它内容都同表 2-1 中的说明。

对比例 8-11

用与实施例 26 相同的方法制备各种铸模, 所不同的只是用铸模用粘合剂组合物水溶液 2-8 (对比例 8)、铸模用粘合剂组合物水溶液 2-9 (对比例 9)、或铸模用粘合剂组合物水溶液 2-8 和 2-9 的混合物 (对比例 10 和 11) 代替铸模用粘合剂组合物水溶液 2-3。以与实施例 26 相同的方法评价得到的铸模 24 小时后的抗压强度 (kg/cm^2) 及其它性质。结果见表 2-2。

表2-2

实施例	酚化合物	双酚	硬化合物	摩尔比	砂温 (℃)	抗压强度	抗压强度 下降率(%)
				c	d		
实施例26	苯酚	双酚A	甲基硅	2.0	0.400	35/10 27.0/23.7	12.2
实施例27	对叔丁基酚	同上	同上	2.0	50	35/10 30.2/25.9	14.2
实施例28	间甲酚	双酚F	同上	2.0	100	35/10 31.8/27.0	15.1
实施例29	苯酚	双酚A	甲基硅/聚硅=8/1	2.0	0.400	35/10 25.7/21.8	15.2
实施例8	苯酚	-	甲基硅	1.5	-	35/10 20.1/17.0	16.4
实施例9	-	双酚A	同上	3.0	-	35/10 23.3/22.5	46.5
实施例10	100份(W)	对比例8的树脂+25份(W)	对比例9的树脂	35/10	21.6/15.6	27.8	
实施例11	100份(W)	对比例8的树脂+400份(W)	对比例9的树脂	35/10	22.8/13.1	42.5	

实施例 30-39

在100份(重量)耐火颗粒材料石英砂(砂温:25°C)中,按表2-3所示的量加入甘油三乙酸酯作硬化剂。混合该混合物。然后向每一个混合物中加入1.5份(重量)的预先制备的铸模用粘合剂水溶液2-1十种中的一种,混合得到十种混合砂。每一种混合砂分别装进直径50mm高50mm的固化测试装置中,以此借助于自固化的方法生产铸模。对每一个铸模在制备出来24小时后用与实施例22相同的方式测定其抗压强度(kg/cm^2)和其它性质。结果见表2-3。抗压强度下降度用下面的公式计算:((用较多量的硬化剂时铸模的抗压强度-用较少量的硬化剂时铸模的抗压强度)/(用较多量的硬化剂时铸模的抗压强度)) $\times 100$ 。在表2-4至2-6中的抗压强度下降度也是使用这一公式计算的。

表2-3

实施例	酚化合物	双酚	醛化合物	摩尔比 c	d	硬化剂 (重量份数)	抗压强度	抗压强度 下降率(%)
实施例30	苯酚	双酚A	甲醛	1.0	0.001	0.40/0.25	32.3/30.8	4.6
实施例31	同上	同上	同上	2.0	0.400	0.40/0.25	40.2/38.1	5.2
实施例32	同上	同上	同上	5.0	990	0.40/0.25	43.5/39.5	9.2
实施例33	同上	同上	甲醛/糠醛=9/1	2.0	50	0.40/0.25	39.2/36.4	9.7
实施例34	对叔丁基酚	同上	甲醛	2.0	50	0.40/0.25	35.0/31.9	8.9
实施例35	间甲酚	双酚F	同上	2.0	100	0.40/0.25	36.0/32.8	8.8
实施例36	苯酚	双酚C	同上	2.0	0.9	0.40/0.25	29.8/27.7	7.0
实施例37	苯酚	双酚E	同上	2.0	0.9	0.40/0.25	31.8/29.5	7.2
实施例38	壬基酚	双酚A	同上	2.0	4.0	0.40/0.25	32.5/29.7	8.6
实施例39	间苯二酚	双酚Z	同上	2.0	4.0	0.40/0.25	32.0/29.1	9.1

对比例 12-15

用与实施例 30 相同的方法制备各种铸模, 所不同的只是用铸模用粘合剂组合物水溶液 2-4 (对比例 12)、铸模用粘合剂组合物水溶液 2-5 (对比例 13)、或铸模用粘合剂组合物水溶液 2-4 和 2-5 的混合物 (对比例 14 和 15) 代替铸模用粘合剂组合物水溶液 2-1。以与实施例 22 相同的方法评价得到的铸模 24 小时后的抗压强度 (kg/cm^2) 及其它性质。结果见表 2-4。

表 2-4

实施例	酚化合物	双酚	醛化合物	摩尔比 c	d	硬化剂 (W)	抗压强度	抗压强度 下降度(%)
对比例12	苯酚	-	甲醛	1.5	-	0.40/0.25	28.2/25.3	10.3
对比例13	-	双酚 A	同上	3.0	-	0.40/0.25	44.0/31.7	28.0
对比例14	100 份 (W)	对比例12 的树脂+25 份 (W)	对比例13 的树脂	0.40/0.25	34.2/29.1	14.9		
对比例15	100 份 (W)	对比例12 的树脂+400 份 (W)	对比例13 的树脂	0.40/0.25	41.2/32.3	21.6		

实施例 40-43

在 100 份 (重量) 耐火颗粒材料石英砂 (砂温: 35°C) 中加入 2.0 份 (重量) 预先制备的铸模用粘合剂组合物水溶液 2-2 四种中的一种, 混合得到四种混合砂。每一种混合砂分别装进直径 50mm 高 50mm 的气固化测试装置中, 每 100 份 (重量) 该石英砂中, 按表 2-5 所示的量注入甲酸甲酯, 通过气体固化方法生产铸模。对每一个铸模在制备出来 24 小时后测定其抗压强度 (kg/cm^2) 及其它性质。结果见表 2-5。在表 2-5 中各种双酚及其它内容都同表 2-1 中的说明。

对比例 16-19

用与实施例 40 相同的方法制备各种铸模, 所不同的只是用铸模用粘合剂组合物水溶液 2-6 (对比例 16)、铸模用粘合剂组合物水溶液 2-7 (对比例 17)、或铸模用粘合剂组合物水溶液 2-6 和 2-7 的混合物 (对比例 18 和 19) 代替铸模用粘合剂组合物水溶液 2-2。以与实施例 22 相同的方法评价得到的铸模 24 小时后的抗压强度 (kg/cm^2) 及其它性质。结果见表 2-5。

表2-5

实施例	酚化合物	双酚	醛化合物	摩尔比 c	d	硬化剂 (W)	抗压强度	抗压强度 下降度(%)
实施例40	苯酚	双酚A	甲醛	2.0	0.400	1.2/0.6	38.5/30.3	21.3
实施例41	对叔基酚	同上	同上	2.0	50	1.2/0.6	38.7/29.9	22.7
实施例42	间甲酚	双酚F	同上	2.0	100	1.2/0.6	41.2/31.4	23.8
实施例43	苯酚	双酚A	甲醛/糠醛=9/1	2.0	0.400	1.2/0.6	23.1/13.2	21.2
实施例16	苯酚	-	甲醛	1.5	-	1.2/0.6	35.5/27.0	23.9
实施例17	-	双酚A	同上	3.0	-	1.2/0.6	43.1/20.0	53.6
实施例18	100份(W)	对比例16的树脂+25份(W)	对比例17的树脂1.2/0.6	39.1/26.1	33.2			
实施例19	100份(W)	对比例16的树脂+400份(W)	对比例17的树脂1.2/0.6	40.2/20.5	49.0			

实施例 44-47

在100份(重量)耐火颗粒材料石英砂(砂温:35°C)中加入3.0份(重量)预先制备的铸模用粘合剂组合物水溶液2-3四种中的一种,混合得到四种混合砂。每一种混合砂分别装进直径50mm高50mm的气固化测试装置中,以10L/分的速度向砂中通不同的时间的二氧化碳气体(表2-6所示),从而借助于气固化方法得到铸模。对每一个铸模用与实施例22相同的方式测定其24小时后的抗压强度(kg/cm²)及其它性质。结果见表2-6。在表2-6中各种双酚及其它内容都同表2-2中的说明。

对比例 20-23

用与实施例44相同的方法制备各种铸模,所不同的只是用铸模用粘合剂组合物水溶液2-8(对比例20)、铸模用粘合剂组合物水溶液2-9(对比例21)、或铸模用粘合剂组合物水溶液2-8和2-9的混合物(对比例22和23)代替铸模用粘合剂组合物水溶液2-3。以与实施例22相同的方法评价得到的铸模24小时后的抗压强度(kg/cm²)及其它性质。结果见表2-6。

表2-6

实施例	酚化合物	双酚	醛化合物	摩尔比 c	d	硬化剂 (W)	抗压强度	抗压强度 下降度(%)
实施例44	苯酚	双酚 A	甲醛	2.0	0.400	2.0/0.5	21.0/21.7	19.6
实施例45	对叔丁基酚	同上	同上	2.0	50	2.0/0.5	30.2/23.4	22.5
实施例46	间甲酚	双酚 F	同上	2.0	100	2.0/0.5	31.8/24.4	23.3
实施例47	苯酚	双酚 A	甲醛/糠醛=9/1	2.0	0.400	2.0/0.5	25.7/20.9	18.7
对比例20	苯酚	-	甲醛	1.5	-	2.0/0.5	20.1/15.5	22.9
对比例21	-	双酚 A	同上	3.0	-	2.0/0.5	23.3/11.8	49.4
对比例22	100份(W)	对比例20的树脂+25份(W)	对比例21的树脂	2.0/0.5	21.6/14.8	31.5		
对比例23	100份(W)	对比例20的树脂+400份(W)	对比例21的树脂	2.0/0.5	22.8/12.2	46.5		

表2-1和表2-2的结果清楚地表明,当用三种化合物,即酚化合物、双酚和醛化合物共缩聚得到的三元聚合物碱性酚醛树脂作为粘合剂组合物的主要成分制备铸模时,得到的铸模比用甲醛和一种酚或一种双酚缩聚得到的二元聚合物酚甲醛树脂或双酚甲醛树脂或这两种树脂的混合物作为粘合剂组合物的主要成分制备的铸模有更高的抗压强度。结果还表明所得到的铸模因砂温降低引起的抗压强度下降度较低。因此,通过实施例22-29的方法得到的铸模比通过对比例4-11的方法得到的铸模具有更高的抗压强度和更低的因砂温降低而引起的抗压强度下降度。此外,表2-3至表2-6的结果清楚地表明,使用各实施例的各种铸模用粘合剂组合物水溶液制备的铸模比用各对比例的各种铸模用粘合剂组合物水溶液制备的铸模有更低的抗压强度下降度。甚至当硬化剂的用量很少时也是如此。因此,通过实施例30-47的方法得到的铸模比通过对比例12-23的方法得到的铸模具有更高的抗压强度。

〔铸模用粘合剂组合物水溶液3-1的制备〕

按表3-1所示的摩尔比确定的量,将酚化合物和多羟基酚加入到50%的氢氧化钾水溶液中。搅拌该混合物使其中的各化合物溶解。按表3-1所示的摩尔比确定的量,将醛化合物逐渐加入到维持在70℃的上述溶液中。然后反应在70℃下持续进行,直到在该反应混合物中碱性酚醛树脂的重均分子量达到2500。重均分子量达到2500的时间通过测反应混合物的粘度来确定。反应完成后,将该反应混合物冷却到室温,并且向该混合物中添加适量50%的氢氧化钾水溶液,使氢氧化钾的摩尔量与酚化合物和多羟基酚的总摩尔量之比为0.85。这样就得到了碱性酚醛树脂的碱性水溶液。向每100份(重量)该碱

性水溶液中加入0.5份(重量) γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷。
以上述的方式制备六种铸模用粘合剂组合物水溶液。每一种粘合剂组合物水溶液中粘合剂组合物的固含量(碱性酚醛树脂和硅烷偶合剂)均为50%(重量)。

表3-1

实施例	酚化合物	多羟基酚	醛化合物	e	摩尔比 f	铸模的抗压强度 0.5小时后	24小时后
实施例48	苯酚	间苯二酚	甲醛	3.0	0.001	6.2	33.2
实施例49	同上	同上	同上	1.5	0.400	7.2	36.2
实施例50	同上	同上	同上	1.5	990	9.2	38.2
实施例51	同上	邻苯二酚	甲醛/糠醛=9/1	2.0	50	8.9	35.8
实施例52	间苯二酚	间苯二酚	甲醛	2.0	50	10.2	37.2
实施例53	3,5-二甲酚	对苯二酚	同上	2.0	0.600	7.3	35.2
对比例24	苯酚	-	同上	1.5	-	2.2	20.4
对比例25	-	间苯二酚	同上	1.5	-	9.3	30.2
对比例26	100份(W)	对比例24的树脂+25份(W)	对比例25的树脂			3.9	24.8
对比例27	100份(W)	对比例24的树脂+400份(W)	对比例25的树脂			5.1	26.4

在表3-1中, e 指醛化合物的摩尔量与酚化合物和多羟基酚的总摩尔量的比, 即 $((\text{醛化合物的摩尔量})/(\text{酚化合物的摩尔量} + \text{多羟基酚的摩尔量}))$ 。 f 指多羟基酚和酚化合物的摩尔比, 即 $((\text{多羟基酚的摩尔量})/(\text{酚化合物的摩尔量}))$ 。后面将要出现的 e 和 f 定义同上。

[铸模用粘合剂组合物水溶液3-2的制备]

采用与铸模用粘合剂组合物水溶液3-1相同的方法制备六种铸模用粘合剂组合物水溶液3-2, 所不同的只是反应持续进行直到在反应混合物中碱性酚醛树脂的重均分子量达到1800。

[铸模用粘合剂组合物水溶液3-3的制备]

在铸模用粘合剂组合物水溶液3-2的制备中, 每25份(重量)反应完成后得到的碱性酚醛树脂水溶液与5份(重量)十水四硼酸钠和5份(重量)50%的氢氧化钾混合。这样可得到六种铸模用粘合剂组合物水溶液3-3。

[铸模用粘合剂组合物水溶液3-4的制备]

将苯酚加入到50%的氢氧化钾水溶液中并搅拌溶解。将适量甲醛逐渐加入到维持在70℃的上述溶液中, 使甲醛与苯酚的摩尔比为1.5。然后该反应在70℃下持续进行, 直到在该反应混合物中苯酚甲醛树脂的重均分子量达到2500。重均分子量达到2500的时间通过测反应混合物的粘度来确定。反应完成后, 将该反应混合物冷却到室温, 并且向该混合物中添加适量50%的氢氧化钾水溶液, 使氢氧化钾的摩尔量与苯酚的摩尔量之比为0.85。这样就得到了苯酚甲醛树脂的碱性水溶液。向每100份(重量)该水溶液中加入0.5份(重量) γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷。以该方式制备一种铸模用粘合剂组合物水溶液。在该粘合剂组合物水溶液中粘合剂组合物的固含量(苯酚

甲醛树脂和硅烷偶合剂)为50%(重量)。

[铸模用粘合剂组合物水溶液3-5的制备]

将间苯二酚加入到50%的氢氧化钾水溶液中并搅拌溶解。将适量甲醛逐渐加入到维持在60°C的上述溶液中,使甲醛与间苯二酚的摩尔比为1.5。然后该反应在60°C下持续进行,直到在该反应混合物中间苯二酚甲醛树脂的重均分子量达到2500。重均分子量达到2500的时间通过测反应混合物的粘度来确定。反应完成后,将该反应混合物冷却到室温,并且向该混合物中添加适量50%的氢氧化钾水溶液,使氢氧化钾的摩尔量与间苯二酚的摩尔量之比为0.85。这样就得到了间苯二酚甲醛树脂的碱性水溶液。向每100份(重量)该水溶液中加入0.5份(重量) γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷。以该方式制备一种铸模用粘合剂组合物水溶液。在该粘合剂组合物水溶液中粘合剂组合物的固含量(间苯二酚甲醛树脂和硅烷偶合剂)为50%(重量)。

[铸模用粘合剂组合物水溶液3-6的制备]

采用与铸模用粘合剂组合物水溶液3-4相同的方法制备一种铸模用粘合剂组合物水溶液3-6,所不同的只是反应持续进行直到在反应混合物中苯酚甲醛树脂的重均分子量达到1800。

[铸模用粘合剂组合物水溶液3-7的制备]

采用与铸模用粘合剂组合物水溶液3-5相同的方法制备一种铸模用粘合剂组合物水溶液3-7,所不同的只是反应持续进行直到在反应混合物中间苯二酚甲醛树脂的重均分子量达到1800。

[铸模用粘合剂组合物水溶液3-8的制备]

在铸模用粘合剂组合物水溶液3-6的制备中,每25份(重量)反应

完成后得到的苯酚甲醛树脂水溶液与5份(重量)十水四硼酸钠和5份(重量)50%的氢氧化钾混合。这样得到一种铸模用粘合剂组合物水溶液3-8。

[铸模用粘合剂组合物水溶液3-9的制备]

在铸模用粘合剂组合物水溶液3-7的制备中,每25份(重量)反应完成后得到的间苯二酚甲醛树脂水溶液与5份(重量)十水四硼酸钠和5份(重量)50%的氢氧化钾混合。这样得到一种铸模用粘合剂组合物水溶液3-9。

实施例 48-53

在100份(重量)耐火颗粒材料石英砂加入0.3份(重量)甘油三乙酸酯作为硬化剂。混合该混合物。然后再加入1.5份(重量)预先制备的铸模用粘合剂组合物水溶液3-1六种中的一种,混合得到六种混合砂。每一种混合砂分别装进直径50mm高50mm的测试装置中,通过自固化方法生产铸模。对每一个铸模在制备出来静置0.5小时后(在表3-1中称作"0.5小时后")和24小时后(表3-1中称作"24小时后")分别测定其抗压强度(kg/cm²)。结果见表3-1。

对比例 24-27

用与实施例48相同的方法制备各种铸模,所不同的只是用铸模用粘合剂组合物水溶液3-4(对比例24)、铸模用粘合剂组合物水溶液3-5(对比例25)、或铸模用粘合剂组合物水溶液3-4和3-5的混合物(对比例26和27)代替铸模用粘合剂组合物水溶液3-1。以与实施例48相同的方式评价得到的铸模的抗压强度(kg/cm²)。结果见表3-1。

实施例 54-59

在100份(重量)耐火颗粒材料石英砂中加入2.0份(重量)预先制备的铸模用粘合剂组合物水溶液3-2六种中的一种,混合得到六种混合砂。每一种混合砂分别装进直径50mm高50mm的气固化测试装置中,每100份(重量)的石英砂中注入0.8份(重量)甲酸甲酯,从而借助于气固化方法生产铸模。对每一个铸模在制备出来静置1分钟后(在表3-2中称作"1分钟后")和24小时后(表3-2中称作"24小时后")分别测定其抗压强度(kg/cm²)。结果见表3-2。在表3-2中各种双酚化合物及其它内容都同表3-1中的说明。

对比例28-31:

用与实施例54相同的方法制备各种铸模,所不同的只是用铸模用粘合剂组合物水溶液3-6(对比例28)、铸模用粘合剂组合物水溶液3-7(对比例29)、或铸模用粘合剂组合物水溶液3-6和3-7的混合物(对比例30和31)代替铸模用粘合剂组合物水溶液3-2。以与实施例48相同的方法评价得到的铸模的抗压强度(kg/cm²)。结果见表3-2。

表3-2

实施例	酚化合物	多羟基酚	醚化合物	e	f	铸模的抗压强度	
						1分钟后	24小时后
实施例54	苯酚	间苯二酚	甲基	3.0	0.001	40.2	50.8
实施例55	同上	同上	同上	1.5	0.400	41.1	52.1
实施例56	同上	同上	同上	1.5	980	43.5	53.4
实施例57	同上	邻苯二酚	甲基/糠醛=9/1	2.0	50	39.2	49.6
实施例58	间苯二酚	间苯二酚	甲基	2.0	50	43.4	53.8
实施例59	3,5-二甲酚	对苯二酚	同上	2.0	0.600	38.8	48.2
对比例28	苯酚	-	同上	1.5	-	33.6	38.3
对比例29	-	间苯二酚	同上	1.5	-	33.1	40.2
对比例30	100份(W)对比例28的树脂+25份(W)对比例29的树脂					35.2	38.8
对比例31	100份(W)对比例28的树脂+400份(W)对比例29的树脂					36.9	38.7

实施例 60-65

100 份(重量)耐火颗粒材料石英砂中加入 3.0 份(重量)预先制备的铸模用粘合剂组合物水溶液 3-3 六种中的一种,混合得到六种混合砂。每一种混合砂分别装进直径 50mm 高 50mm 的气固化测试装置中,以 10 l/分的速度向砂中通二氧化碳气体 2 分钟,从而借助于气固化方法得到铸模。对每一个铸模用与实施例 54 相同的方式测定抗压强度 (kg/cm^2)。结果见表 3-3。在表 3-3 中各种酚化合物及其它内容都同表 3-1 中的说明。

对比例 32-35

用与实施例 60 相同的方法制备各种铸模,所不同的只是用铸模用粘合剂组合物水溶液 3-8(对比例 32)、铸模用粘合剂组合物水溶液 3-9(对比例 33)、或铸模用粘合剂组合物水溶液 3-8 和 3-9 的混合物(对比例 34 和 35)代替铸模用粘合剂组合物水溶液 3-3。以与实施例 48 相同的方法评价得到的铸模的抗压强度 (kg/cm^2)。结果见表 3-3。

表 3-3

实施例	酚化合物	多羟基酚	醛化合物	e	f	摩擦的抗压强度
						1分钟后 24小时后
实施例60	苯酚	间苯二酚	甲醛	3.0	0.001	18.2 30.8
实施例61	同上	同上	同上	1.6	0.400	20.1 31.4
实施例62	同上	同上	同上	1.5	980	23.8 33.7
实施例63	同上	邻苯二酚	甲醛/糠醛=9/1	2.0	50	19.2 29.5
实施例64	间苯二酚	间苯二酚	甲醛	2.0	50	20.2 33.7
实施例65	3,5-二甲酚	对苯二酚	同上	2.0	0.600	18.9 28.3
对比例32	苯酚	-	同上	1.5	-	10.3 20.8
对比例33	-	间苯二酚	同上	1.5	-	18.3 22.3
对比例34	100份(W)对比例32的树脂+25份(W)对比例33的树脂					11.1 20.9
对比例35	100份(W)对比例32的树脂+400份(W)对比例33的树脂					15.2 21.2

表 3-1 至表 3-3 的结果清楚地表明当用三种化合物, 即酚化合物、多羟基酚和醛化合物共缩聚得到的三元聚合物碱性酚醛树脂作为粘合剂组合物的主要成分制备铸模时, 得到的铸模比用苯酚与甲醛得到的二元聚合物苯酚甲醛树脂、用多羟基酚与甲醛得到的二元聚合物多羟基酚甲醛树脂、或用这两种树脂的混合物作为粘合剂组合物的主要成分制备的铸模有更高的抗压强度。因此, 用实施例 48-65 的方法得到的铸模的初始抗压强度和经一定的时间间隔后的抗压强度都比用对比例 24-35 的方法得到的铸模高。

实施例 66

用与制备铸模用粘合剂水溶液 2-1 同样的方法制备铸模用粘合剂组合物水溶液, 所不同的只是在其中加入适量异丙醇, 使异丙醇的摩尔量与酚化合物和双酚的总摩尔量之比为 0.005。

按实施例 1-7 的方法用该铸模用粘合剂组合物水溶液制备混合砂, 并评价其流动性和填充性, 结果表明它们有较好的结果。

如上所述, 当用本发明的主要成分为特定的碱性酚醛树脂的铸模用粘合剂组合物与耐火颗粒材料混合制备混合砂时, 得到的混合砂具有优良的流动性和模型填充性能。由于具有优良流动性的混合砂能够进行充分混合, 因此, 粘合剂组合物与耐火颗粒材料可以达到均匀混合。此外, 该混合砂能够紧密地装进模型, 因此, 能够避免得到的铸模表面粗糙和表面强度恶化。因此, 当使用以本发明的铸模用粘合剂组合物制备的铸模生产铸件时, 将避免发生如夹带砂、过烧、穿透和严重鼠尾等铸件缺陷, 从而避免铸件质量的下降。

此外, 使用本发明的铸模用粘合剂组合物与耐火颗粒材料混合制备的铸模与使用含有主要成分为苯酚甲醛树脂和 / 或双酚甲醛树

脂的传统的粘合剂组合物制得的铸模相比,具有更好的抗压强度。因此,当用本发明的铸模用粘合剂组合物制备的铸模进行铸造时,在熔融浇铸期间,铸模表面不容易被侵蚀,从而可以得到质量优良的铸件。

另外,使用本发明的铸模用粘合剂组合物甚至在耐火颗粒材料的温度较低或硬化剂的用量较少的情况下也能够生产出高抗压强度的铸模。这样就可省去在铸模生产之前必须对耐火颗粒材料加温的步骤,从而简化铸模的生产过程。此外,加温耐火颗粒材料所需的能量可以省去或减少。再则由于能够减少所用硬化剂,故可以降低硬化剂的使用成本。因此使用本发明的铸模用粘合剂组合物可以使铸模生产合理化。

此外,使用本发明的铸模用粘合剂组合物与耐火颗粒材料混合制备的铸模与使用如各种酚甲醛树脂那样的传统酚醛树脂生产的铸模相比,不仅改善了初始抗压强度,而且也改善了经过一定的时间间隔后的抗压强度。因此,当用以本发明的铸模用粘合剂组合物制备的铸模进行铸造时,在熔融浇铸期间铸模表面不容易被侵蚀,从而可以得到质量优良的铸件。另外,本发明的铸模用粘合剂组合物甚至在该粘合剂组合物用量较少时也能够生产出高抗压强度的铸模。这样由于铸模中的粘合剂用量可以减少,故而在熔融浇铸期间,因粘合剂的存在而产生的气体就会减少,从而可生产出极少气体所致的缺陷的铸模。

以上参考一些具体的实施方案对本发明进行了详细的描述,但本领域技术人员很容易看出,在不偏离本发明的精神实质和范围的情况下,可进行各种变化和修改。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.